

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



543100

(43) 国際公開日  
2004年8月5日 (05.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/064524 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: A01N 59/16, (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000661
- (22) 国際出願日: 2004年1月26日 (26.01.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-016274 2003年1月24日 (24.01.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-8419 東京都港区西新橋一丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 杉浦 晃治 (SUGIURA, Koji) [JP/JP]; 〒455-0027 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社内 Aichi (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: VITREOUS ANTIMICROBIAL AGENT AND ANTIMICROBIAL PRODUCT

(54) 発明の名称: ガラス質抗菌剤および抗菌性製品

(57) Abstract: A vitreous antimicrobial agent that is added to various resins and not only exhibits high antimicrobial activity but also excels in color fastness and hot water resistance, and that can be easily produced on a commercial-level production volume; and an antimicrobial resin composition or antimicrobial product comprising the vitreous antimicrobial agent. In particular, a vitreous antimicrobial agent comprising, provided that the total of glass components is 100 mass%, 0.1 to 2 mass% of Ag<sub>2</sub>O, 40.5 to 49 mass% of ZnO, 6 to 9.5 mass% of SiO<sub>2</sub>, 30.5 to 39.5 mass% of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 to 10 mass% of alkaline earth metal oxide and 6 to 7.5 mass% of Na<sub>2</sub>O, optionally together with 0.01 to 5 mass% of CeO<sub>2</sub>; and an antimicrobial resin composition comprising the vitreous antimicrobial agent, or an antimicrobial product comprising the vitreous antimicrobial agent.

(57) 要約: 様々な樹脂に配合して高い抗菌性を発揮すると共に耐変色性、耐温水性にも優れ、商業レベルの生産量で容易に生産できるガラス質抗菌剤を提供することを課題とするものである。更に、当該ガラス質抗菌剤を含有する抗菌性樹脂組成物および抗菌性製品を提供することである。本発明は、ガラス成分の全体を100質量%としたとき、Ag<sub>2</sub>Oを0.1~2質量%、ZnOを40.5~49質量%、SiO<sub>2</sub>を6~9.5質量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を30.5~39.5質量%、アルカリ土類金属酸化物を2~10質量%、およびNa<sub>2</sub>Oを6~7.5質量%含有するガラス質抗菌剤であり、これに必要に応じてCeO<sub>2</sub>を0.01~5質量%含有するガラス質抗菌剤であり、当該ガラス質抗菌剤を含有する抗菌性樹脂組成物および当該ガラス質抗菌剤を含有する抗菌性製品に関するものである。

WO 2004/064524 A1

## 明 細 書

## ガラス質抗菌剤および抗菌性製品

## 5                   &lt;技術分野&gt;

本発明は銀および亜鉛を含有するガラス質抗菌剤並びに当該抗菌剤を含有する抗菌性樹脂組成物および抗菌性製品に関する。

## 10                   &lt;背景技術&gt;

従来から無機系の抗菌剤として、銀や銅などの抗菌性金属をアパタイト、ゼオライト、ガラス、リン酸ジルコニウム、シリカゲルなどに担持させたものが知られている。これらは有機系の抗菌剤と比較して、安全性が高いうえ、揮発および分解しないため抗菌効果の持続性が長く、しかも耐熱性にすぐれる特徴を有している。そのため、これらの抗菌剤と各種高分子化合物とを混合して得られた抗菌性樹脂組成物を用いて繊維状、フィルム状または各種成形体などに加工した抗菌性製品として、各種用途に用いられている。

なかでも、銀、銅および亜鉛などの抗菌性金属を含有するガラス質抗菌剤は、ガラスの粒度、屈折率および抗菌性金属の溶出性など、目的に応じて容易に制御することができる特性を活かし、各種用途の抗菌性樹脂組成物中に配合され、利用されている。

例えば、銀を含有するガラス質抗菌剤が提案されている（例えば、特開平03-124810号公報参照）。また、亜鉛を高濃度で含有するガラス質抗菌剤が提案されている（例えば、特開2001-26438号公報参照）。

しかし、従来の銀を含有するガラス質抗菌剤（銀系ガラス質抗菌剤とも称する）は、銀含有量が比較的低濃度でも抗菌効果が高い利点を有する反面、樹脂に練り込み加工する際の熱や樹脂加工後の紫外線暴露などの影響で、樹脂自体の変質や劣化を促進したり、樹脂加工製品が変色するなど、樹脂加工製品が本来有する優れた特性を損なうことが多いという問題があった。また、抗菌性成分として銀のみを含有したガラス質抗菌剤は、ABS樹脂やアクリル樹脂などの特定の樹脂に対して練り込み加工した場

合、抗菌効果が発現しにくいこともあった。

一方、亜鉛のみを高濃度で含有したガラス質抗菌剤は、樹脂に練り込み加工した際に樹脂の変質、劣化および変色は少ないものの、銀を含有するガラスと比較して抗菌性が低い場合があり、樹脂組成物において抗菌効果を十分発揮させようとする、樹脂への添加量を多くせざるを得ず、やはり樹脂本来の物性を低下させてしまう問題があった。

これらの問題を解決するために、銀および亜鉛を同時に含有するガラス質抗菌剤が提案されている。

例えばリン酸を含有する組成の例としては、 $\text{Ag}_2\text{O}$ を0.2～5重量%、 $\text{ZnO}$ を1～50重量%、 $\text{P}_2\text{O}_5$ を30～80重量%、 $\text{CaO}$ を1～20重量%、 $\text{CeO}_2$ を0.1～5重量%含有するガラス質抗菌剤が提案されている（例えば、特開2000-191339号公報参照）。また、 $\text{Ag}_2\text{O}$ を0.1～5重量%、 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{BaO}+\text{ZnO}$ を1～50mol%、 $\text{P}_2\text{O}_5$ を30～60mol%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ を2～40mol%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を15mol%以下、アルカリ金属酸化物を15mol%以下含有するガラス質抗菌剤が提案されている（例えば、特開2001-247726号公報参照）。また、 $\text{Ag}_2\text{O}$ を0.03～5mol%、 $\text{ZnO}+\text{BaO}$ を0～30mol%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ を0～20mol%、 $\text{TiO}_2+\text{CeO}$ を0～2.5重量%、 $\text{SiO}_2$ を0～5mol%、 $\text{MgO}+\text{CaO}$ を20～55mol%、 $\text{Na}_2\text{O}$ を5～25mol%、 $\text{P}_2\text{O}_5$ を40～55mol%、 $\text{PbO}$ を0～5mol%含有するガラス質抗菌剤が提案されている（例えば、特開平8-48539号公報参照）。

また、リン酸を含有しない組成の例としては、 $\text{B}_2\text{O}_3$ を20～50重量%、 $\text{ZnO}$ を50～80重量%、アルカリ土類金属酸化物を10重量%以下、 $\text{Ag}_2\text{O}$ を2重量%以下含有する溶解性ガラス質抗菌剤が提案されている（例えば、特開2000-281380号公報参照）。また、 $\text{Ag}_2\text{O}$ を0.1～5重量%、 $\text{ZnO}+\text{MgO}+\text{CaO}+\text{BaO}$ を35～60重量%、 $\text{SiO}_2$ を10～50重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を0～20重量%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$ を0～20重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ を10～54重量%、 $\text{TiO}_2$ を0～10重量%、 $\text{La}_2\text{O}_3$ を0～10重量%含有するガラス質抗菌剤が提案されている（例えば、特開2000-302478号公報参照）。また、 $\text{Ag}_2\text{O}$ を0.05～5重量%、 $\text{ZnO}$ を0～30重量%、 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{BaO}$ を0～20

重量%、 $\text{SiO}_2$ を10～60重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を0～20重量%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$ を0～4.9重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ を10～60重量%含有するガラス質抗菌剤が提案されている（例えば、特開2000-203876号公報参照）。

しかし、銀を含有し $\text{P}_2\text{O}_5$ を主成分とするガラス質抗菌剤は、耐温水性に劣ることが知られている。一方、 $\text{B}_2\text{O}_3$ を主成分とするガラスは硬度が硬いため、樹脂に練り込み加工する際に用いる混合機や樹脂成形機の金属表面を研磨し、削れた金属粉が樹脂組成物中に混入することによって、最終樹脂製品が暗色化するという問題が生じる。また、 $\text{B}_2\text{O}_3$ も多量にガラスに含有させると、 $\text{P}_2\text{O}_5$ を主成分とするものと同様に耐温水性に劣ることに起因する問題が生じることがあった。

様々な樹脂の加工製品に対応できるような高い抗菌効果を発現するためには、できるだけ高濃度で亜鉛を含有し、さらに銀を適量含有するガラス組成が有効である。しかし、ガラス骨格形成成分である $\text{P}_2\text{O}_5$ および $\text{B}_2\text{O}_3$ をできるだけ低濃度に保たなければ、相対的にガラス組成中の $\text{ZnO}$ 濃度を多く含有することができないうえ、樹脂加工製品に配合した際の耐温水性や変色性、硬度などの不具合を解決することはできない。また、高濃度で亜鉛を含有し、さらに還元されやすい銀を配合した組成物は、実験室レベルの少量での試作は容易にできるが、数百kg以上の商業的な生産の場合には、ガラスが着色してしまう問題があった。従って、高い抗菌効果を有する銀と高濃度の亜鉛とを含有したガラスからなる抗菌剤を量産することは容易ではなかった。

20

#### <発明の開示>

本発明は、様々な樹脂に配合して高い抗菌性を発揮すると共に耐変色性、耐温水性にも優れ、商業レベルの生産量でも容易に生産できるガラス質抗菌剤を提供することを課題とするものである。更に、当該ガラス質抗菌剤を含有する抗菌性樹脂組成物および抗菌性製品を提供することである。

25

本発明者は、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、限られたガラス組成範囲を有する特定のガラスが上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、ガラス成分の全体を100質量%としたとき、 $\text{Ag}_2\text{O}$ を0.1～2質量%、 $\text{ZnO}$ を40.5～49質量%、 $\text{SiO}_2$ を6～9.5質量%、

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を30.5～39.5質量%、アルカリ土類金属酸化物を2～10質量%、およびNa<sub>2</sub>Oを6～7.5質量%含有するガラス質抗菌剤であり、これに必要に応じてCeO<sub>2</sub>を0.01～5質量%含有するガラス質抗菌剤であり、当該ガラス質抗菌剤を含有する抗菌性樹脂組成物および当該ガラス質抗菌剤を含有する抗菌性製品に関するものである。

本発明は、上記知見に基づいて完成されたものであり、以下に代表的なものを例示する。

1. ガラス成分の全体を100質量%としたとき、Ag<sub>2</sub>Oを0.1～2質量%、  
10 ZnOを40.5～49質量%、SiO<sub>2</sub>を6～9.5質量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を30.5～39.5質量%、アルカリ土類金属酸化物を2～10質量%、およびNa<sub>2</sub>Oを6～7.5質量%含有することを特徴とするガラス質抗菌剤。
2. 前記ガラス成分がさらにCeO<sub>2</sub>を0.01～5質量%含有する上記1に記載のガラス質抗菌剤。
- 15 3. 前記ガラス質抗菌剤が粉末状であり、かつ、平均粒子径が0.1～30μmである上記1に記載のガラス質抗菌剤。
4. 上記1～3のいずれか1つに記載のガラス質抗菌剤を抗菌機能が発現する量で含有する抗菌性樹脂組成物。
5. 上記1～3のいずれか1つに記載のガラス質抗菌剤を抗菌性樹脂組成物10  
20 0質量部に対して0.03～5質量部含有する抗菌性樹脂組成物。
6. 上記1～3のいずれか1つに記載のガラス質抗菌剤を含有する抗菌性製品。

#### <発明を実施するための最良の形態>

25 以下、本発明について詳細に説明する。

#### ○ガラス質抗菌剤

本発明の抗菌剤は、少なくともAg及びZnを含有するガラス質抗菌剤であって、ガラス成分の全体を100質量%としたとき、Ag<sub>2</sub>Oを0.1～2質量%、ZnOを40.5～49質量%、SiO<sub>2</sub>を6～9.5質量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を30.5～

39.5質量%、アルカリ土類金属酸化物を2~10質量%、および $\text{Na}_2\text{O}$ を6~7.5質量%含有するガラス質抗菌剤であり、これに必要な応じて $\text{CeO}_2$ を0.01~5質量%含有するガラス質抗菌剤である。(以下、前記成分の含有割合について記載する場合は、ガラス成分の全体を100質量%としたときの含有割合をいう。)

5 本発明においてガラス成分とは、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、アルカリ土類金属酸化物および $\text{Na}_2\text{O}$ からなり、必要な応じて $\text{CeO}_2$ を含む。ガラス質抗菌剤は、これらのガラス成分以外に種々の酸化剤、添加剤、他のガラス形成成分を含有することができる。

本発明のガラス質抗菌剤中で抗菌性能を付与する成分である $\text{Ag}_2\text{O}$ の含有割合は、  
10 0.1~2質量%であり、好ましくは0.4~1.5質量%であり、更に好ましくは0.6~1.4質量%である。 $\text{Ag}_2\text{O}$ はガラス化しにくく、2質量%より多く配合すると、ガラス化しなかった金属銀が析出してしまう場合がある。また、析出した金属銀がガラスを着色させるといった不具合を生じる場合もある。一方、 $\text{Ag}_2\text{O}$ が  
15 0.1質量%より少ないと本発明のガラス質抗菌剤の抗菌性が不十分となる場合がある。

本発明のガラス質抗菌剤中で $\text{Ag}_2\text{O}$ とともに抗菌性能を付与する成分である  
 $\text{ZnO}$ の含有割合は、40.5~49質量%であり、好ましくは42~48.5質量%  
であり、更に好ましくは43~48質量%である。 $\text{ZnO}$ を49質量%より多く配合  
すると、ガラス化が極めて難しくなり、量産時に熔融ガラスを冷却する際にガラスが  
20 着色してしまう問題を生じる場合がある。一方、 $\text{ZnO}$ が40.5質量%より少ない  
と本発明のガラスの抗菌性が不十分となる場合がある。

本発明のガラス質抗菌剤中の $\text{SiO}_2$ 成分はガラスの骨格を形成する成分であり、  
本発明におけるガラス質抗菌剤中の $\text{SiO}_2$ の含有割合は、6~9.5質量%であり、  
好ましくは6.5~9質量%であり、更に好ましくは7~8.5質量%である。  
25  $\text{SiO}_2$ を9.5質量%より多く配合すると、このガラス質抗菌剤を配合した樹脂加工  
製品の抗菌性、特に耐温水性試験後の抗菌性が発現しにくくなる場合がある。一方、  
 $\text{SiO}_2$ が6質量%より少ない場合には、ガラス化が困難となる場合がある。

本発明のガラス質抗菌剤中の $\text{B}_2\text{O}_3$ 成分はガラスの骨格を形成する成分であり、本  
発明のガラス質抗菌剤中の $\text{B}_2\text{O}_3$ の含有割合は、30.5~39.5質量%であり、

好ましくは30.9～35.5質量%であり、更に好ましくは31.0～34.5質量%である。 $B_2O_3$ を39.5質量%より多く配合すると、このガラス質抗菌剤を配合した樹脂加工製品の色彩が黒ずみ、暗色化する傾向が高くなるうえ抗菌性成分のZnOの含有量が相対的に減少することで抗菌性、特に温水または熱水処理後の抗菌性が発現しにくくなる場合がある。一方、 $B_2O_3$ が30.5質量%より少ない場合には、ガラス化が極めて難しくなり、量産時に熔融ガラスを冷却する際にガラスが着色してしまう問題を生じる場合がある。また、温水または熱水処理後の抗菌性が発現しにくくなる場合がある。

本発明のガラス質抗菌剤中のアルカリ土類金属酸化物にはMgO、CaO、SrOおよびBaOなどがあげられ、ガラス化のしやすさおよびガラス自体の耐着色性を考慮すると好ましくはCaOまたはBaOである。ガラス質抗菌剤中のアルカリ土類金属酸化物の含有割合は、2～10質量%であり、好ましい割合は3～8質量%であり、更に好ましい割合は4～7.5質量%である。アルカリ土類金属酸化物を10質量%より多く含有するガラス質抗菌剤では、抗菌成分であるZnOなどの割合が相対的に低下し、抗菌効果が発現しにくくなったり、ガラス骨格形成成分である $B_2O_3$ およびSiO<sub>2</sub>の割合が低下し、ガラス化が困難となる場合がある。一方、アルカリ土類金属酸化物が2質量%未満でもガラス化が困難となる場合がある。

本発明のガラス質抗菌剤中のNa<sub>2</sub>Oの含有割合は、6～7.5質量%である。Na<sub>2</sub>Oを7.5質量%より多く含有するガラス質抗菌剤では、相対的に抗菌成分であるZnOなどの割合が低下し、抗菌効果が発現しにくくなったり、 $B_2O_3$ およびSiO<sub>2</sub>のガラス骨格形成成分の割合が低下し、ガラス化が困難となる場合がある。一方、Na<sub>2</sub>Oが6質量%未満では抗菌効果の発現が不十分となる場合がある。

本発明のガラス質抗菌剤中のCeO<sub>2</sub>の含有割合は、好ましくは0.01～5質量%であり、さらに好ましくは0.01～2質量%である。CeO<sub>2</sub>を5質量%より多く含有するガラス質抗菌剤では、相対的に必須である他のガラス質抗菌剤成分の割合が低下し、抗菌効果が発現しにくくなったり、ガラス骨格形成成分の割合が低下し、ガラス化が困難となる場合がある。一方、CeO<sub>2</sub>が含有されない場合ではガラス自体が着色しやすくなる場合がある。

本発明におけるガラス質抗菌剤は、ガラス骨格形成成分が少ないためガラス化し難

いことがある。また、還元されやすい  $\text{Ag}_2\text{O}$  を配合することで着色したりガラス化し難い傾向がある。そこでガラス質抗菌剤原料調合物に特定の酸化剤を加えることで  $\text{Ag}_2\text{O}$  を還元させにくくし、着色がなくかつ抗菌活性が安定したガラス質抗菌剤を調製することも可能である。

- 5      この酸化剤の好ましい成分は硝酸アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸亜鉛、硝酸銀、硝酸バリウム、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウムなどの硝酸塩、酸化アンチモン、砒素化合物があげられるが、安全性やガラスに残存して影響をおよぼすことがないことから硝酸塩が最も好ましい。この酸化剤のガラス質抗菌剤への配合割合は、ガラス成分に対して20質量%以下が好ましい。なお、酸化剤として硝酸亜鉛や硝酸銀
- 10      を使用する場合は、ガラス質抗菌剤中の  $\text{ZnO}$  および  $\text{Ag}_2\text{O}$  の濃度を考慮して添加する。

- 本発明における必須のガラス成分は、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、アルカリ土類金属酸化物および  $\text{Na}_2\text{O}$  などであるが、上記各ガラス成分が本発明の組成範囲内であれば、所望によりその他のガラス形成成分を追加することができる。但し、
- 15       $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{P}_2\text{O}_5$  は、本発明のガラス質抗菌剤の耐温水性を低下させる傾向が高いため好ましくない成分である。好ましい例としては、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  などがあり、所望により、 $\text{Li}_2\text{O}$  および  $\text{K}_2\text{O}$  並びにフッ化ナトリウムおよびフッ化アルミニウムなどのフッ素化合物などの所謂「修飾成分」を適宜含有させることができる。これらは、ガラスの熔融や成形性を容易にするのに有効であるが、ガラス形成成分および／
- 20      または修飾成分をガラス質抗菌剤に多量に含有させると、ガラスの耐温水性が低下したり本発明における特徴が損なわれる恐れがあるので、ガラス成分に対して、含有量を2質量%以下とすることが好ましく、1質量%以下とすることがより好ましい。

- 本発明のガラス質抗菌剤を樹脂に配合するときは、通常粉末状で使用され、一般的には樹脂への分散加工上、平均粒径で  $30\text{ }\mu\text{m}$  以下のものが好ましく、特に繊維製品
- 25      や塗料、フィルムなどに加工する場合には、製品の物性低下を生じさせないために平均粒径  $15\text{ }\mu\text{m}$  以下、最大粒径  $20\text{ }\mu\text{m}$  以下のものが好ましい。但し、本発明のガラス質抗菌剤は、粒径が細かいほど樹脂変色を生じさせやすく二次凝集などによる加工性不良を生じやすい傾向があることから、平均粒径は  $3\text{ }\mu\text{m}$  から  $15\text{ }\mu\text{m}$  の間にする
- ことがより好ましい。また、本発明のガラス質抗菌剤において、熔融後冷却した塊状

のガラスを粉碎により粒度を調製すると粗粒物が混入するおそれがあるため、粉碎後に篩を通すなどにより粗粒物を除去することが好ましい。

また、本発明において平均粒径とは、レーザー回折法により測定された体積基準による平均粒子径をいう。

- 5 本発明のガラス質抗菌剤の製造に当たっては、既知の製造方法を採用できる。一般には、ガラスの原料調合物またはこの原料調合物に酸化剤を加えたものを熔融窯で900～1700℃で熔融した後、熔融物を急冷して、得られた塊状ガラスを粉碎することにより所望のガラス粉末を得ることができる。

- 10 本発明の抗菌剤は、従来と比較して優れた抗菌性を発揮させるために、ZnOの含有量が多く、ガラス骨格形成成分であるSiO<sub>2</sub>およびB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度が従来のガラス質抗菌剤に比較して低いので、特に商業レベルでの量産製造時にはガラス化が難しいことがある。このことから、適当な熔融温度で溶解し、熔融物の冷却特性に合った急冷手段を用いることで、容易にガラス状のものが得られる。なお、冷却スピードが遅いと一部原料成分が析出して着色したり、部分的にガラスでなくなり、不均一な組成物  
15 となってしまう場合がある。

- 冷却効果を高めるには、熔融物と冷却体との接触面積を大きくすることが有効であり、例えば水などの冷媒で冷却された金属ローラーにガラスの熔融物を高速で通すことにより、極めて大きな冷却効果が得られ、この冷却方法を用いれば、ガラス化は容易となる。また、この方法により冷却すると、ローラー間から出たガラスは薄い板状  
20 に成形されているので、粉末状に粉碎することも極めて容易に行うことができる。

本発明の抗菌剤を樹脂に練り込んだ場合、抗菌性能は樹脂成形品の表面に存在する抗菌剤により発現するが、樹脂成形品を摩擦、洗浄または洗濯などを行う際に、この抗菌剤が樹脂成形品の表面から脱落することがある。脱落が著しい場合には抗菌効果が低下し、極めて短期間に効果が消失してしまう場合もある。

- 25 本発明の抗菌剤を樹脂などに練り込み加工する場合、抗菌剤と樹脂との密着性または接着性を向上させることによって、抗菌剤の分散性の向上および樹脂組成物表面からの抗菌剤の脱落を防止することができる。この場合は、シランカップリング剤やシリコーンオイルなど表面処理剤によりガラス質抗菌剤粉末の表面を処理することも可能である。

本発明に用いられる表面処理剤は、用途や樹脂の種類、加工方法などにより適宜最適なものを選択すればよく、従来より無機粉体の表面処理に用いられる処理剤であればいずれも使用可能であり、特に制限はない。

表面処理剤の具体例としてビニルトリエトキシシランやビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン類、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランや $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどの（メタ）アクリロキシシラン類またはグリシドキシシラン類、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシドチタン、アルミニウムエチラートなどのカップリング剤、ジメチルシリコーン、メチルフェニルシリコーン、メチルヒドロジェンシリコーン、反応性シリコーン、非反応性シリコーンなどのシリコーンオイルなどが挙げられる。

表面処理の方法は、特に制限はなく、従来より無機系粉体の表面処理法として知られているいかなる方法でもよい。例えば、乾式法、湿式法、スプレー法、およびガス化法などがある。効率的な表面処理方法としては、ガラスを粉末状に粉砕する際に塊状のガラスと一緒に表面処理剤を混合したものを粉砕機で粉砕する方法がある。この方法を用いると表面処理も同時に実施することができる。

本発明の抗菌剤は、単独で用いることができるが、他の抗菌剤と併用すると、様々な加工や要求性能に見合うように抗菌性を一層高めることができる。

本発明の抗菌剤と併用する抗菌剤としては、銀および／または亜鉛を担持させた無機化合物や有機系の抗菌剤を使用することが可能である。銀および／または亜鉛を担持させる無機化合物としては、例えば以下のものがある。即ち、活性アルミナ、シリカゲルなどの無機系吸着剤、ゼオライト、リン酸カルシウム、リン酸ジルコニウム、リン酸チタン、チタン酸カリウム、含水酸化ビスマス、含水酸化ジルコニウム、ハイドロタルサイトなどの無機イオン交換体がある。また、酸化亜鉛や本発明のガラス質抗菌剤とはガラス組成の異なるガラス質抗菌剤でも粒径や溶解性などが異なるものを配合することにより抗菌効果がさらに向上する場合もある。

また、有機系抗菌剤や防カビ剤を添加することにより、効果の速効性、防カビ効果向上をはかることもできる。有機系の抗菌剤などに特に限定はなく、例えば以下のものがある。即ち、第4アンモニウム塩系化合物、グリセリン脂肪酸エステル（例えば脂肪酸モノグリセリド）、ピグアナイド類化合物、プロノポール、フェノール系化合

物、アニリド系化合物、ヨウ素系化合物、イミダゾール系化合物、チアゾール系化合物、イソチアゾロン系化合物、トリアジン系化合物、ニトリル系化合物、キトサン、トロポロン系化合物および有機金属系化合物（ジンクピリチオン、OBPA）などのものがある。

- 5 本発明の抗菌剤には、樹脂への練り込み加工性やその他の物性を改善するため、必要に応じて種々の添加剤を混合することもできる。具体例としては酸化亜鉛や酸化チタンなどの顔料、リン酸ジルコニウムやゼオライトなどの無機イオン交換体、染料、酸化防止剤、耐光安定剤、難燃剤、帯電防止剤、発泡剤、耐衝撃強化剤、ガラス繊維、金属石鹸などの滑剤、防湿剤、増量剤、カップリング剤、核剤、流動性改良剤、消臭
- 10 剤、木粉、防カビ剤、防汚剤、防錆剤、金属粉、紫外線吸収剤、紫外線遮蔽剤などがある。

- 本発明の抗菌剤を樹脂と配合することにより抗菌性樹脂組成物を容易に得ることができる。用いることができる樹脂の種類は特に制限はなく、天然樹脂、合成樹脂、半合成樹脂のいずれであってもよく、また熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。具体的な樹脂としては成形用樹脂、繊維用樹脂、ゴム状樹脂のいずれであってもよく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル、ABS樹脂、AS樹脂、MBS樹脂、ナイロン樹脂、ポリエステル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアセタール、ポリカーボネイト、PBT、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー、メラミン、ユリア樹脂、四フ
- 15 ッ化エチレン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、レーヨン、アセテート、アクリル、ポリビニルアルコール、キュプラ、トリアセテート、ビニリデンなどの成形用または繊維用樹脂、天然ゴム、シリコーンゴム、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム、フッ素ゴム、ニトリルゴム、クロルスルホン化ポリエチレンゴム、ブタジエンゴム、合成天然ゴム、ブチルゴム、ウレタンゴムおよびアクリルゴムなどのゴム状
- 20 樹脂がある。また、本発明の抗菌剤を天然繊維などの繊維と複合化させて、抗菌繊維を作製することもできる。
- 25

本発明の抗菌性樹脂組成物における本発明の抗菌剤の配合割合は、抗菌性樹脂組成物100質量部に対して0.03～5質量部が好ましく、0.1～2.0質量部がより好ましい。0.03質量部より少ないと抗菌性樹脂組成物の抗菌性が不十分である場合

があり、一方、5質量部より多く配合しても抗菌効果の向上がほとんどなく非経済的な上、樹脂物性の低下が著しくなる場合がある。

本発明の抗菌剤を樹脂へ配合し樹脂成形品とする加工方法は、公知の方法がどれも採用できる。例えば、(1)抗菌剤粉末と樹脂とが付着しやすくするための添着剤や抗菌剤粉末の分散性を向上させるための分散剤を使用し、ペレット状樹脂またはパウダー状樹脂をミキサーで直接混合する方法、(2)前記のようにして混合して、押し出し成形機にてペレット状に成形した後、その成形物をペレット状樹脂に配合する方法、(3)抗菌剤をワックスなどを用いて高濃度のペレット状に成形後、そのペレット状成形物をペレット状樹脂に配合する方法、(4)抗菌剤をポリオールなどの高粘度の液状物に分散混合したペースト状組成物を調製後、このペーストをペレット状樹脂に配合する方法などがある。

上記の抗菌性樹脂組成物の成形には、各種樹脂の特性に合わせてあらゆる公知の加工技術と機械が使用可能であり、適当な温度または圧力で加熱および加圧または減圧しながら混合、混入または混練りの方法によって容易に調製することができ、それらの具体的操作は常法により行えば良く、塊状、スポンジ状、フィルム状、シート状、糸状またはパイプ状或いはこれらの複合体など、種々の形態に成形加工できる。

この様にして得られた抗菌性製品は、その配合成分である本発明の抗菌剤が優れた抗菌性と耐変色性を有しているため、抗菌剤と樹脂とを混合した時、およびその後の抗菌性樹脂組成物の保存または使用時に劣化することがない。

本発明の抗菌剤の使用形態には特に制限はなく、樹脂成形品や高分子化合物に配合することに限定されることはない。防カビ性、防藻性および抗菌性が必要とされる用途に応じて適宜他の成分と混合したり、他の材料と複合させることができる。例えば、粉末状、粉末分散液状、粒状、エアゾール状、または液状などの種々の形態で用いることができる。

## ○用途

本発明の抗菌剤は、防カビ、防藻および抗菌性を必要とされる種々の分野、即ち電化製品、台所製品、繊維製品、住宅建材製品、トイレタリー製品、紙製品、玩具、皮革製品、文具およびその他の製品などとして利用することができる。

さらに具体的用途を例示すると、電化製品としては食器洗浄機、食器乾燥機、冷蔵庫、洗濯機、ポット、テレビ、パソコン、ラジカセ、カメラ、ビデオカメラ、浄水器、炊飯器、野菜カッター、レジスター、布団乾燥器、FAX、換気扇、エアコンデシ  
5 ョナーなどがあり、台所製品としては、食器、まな板、押し切り、トレイ、箸、給茶  
器、魔法瓶、包丁、おたまの柄、フライ返し、弁当箱、しゃもじ、ボール、水切り籠、  
三角コーナー、タワシ入れ、ゴミ籠、水切り袋などがある。

繊維製品としては、シャワーカーテン、布団綿、エアコンフィルター、ストッキング  
10 グ、靴下、おしぼり、シーツ、布団カバー、枕、手袋、エプロン、カーテン、オムツ、  
包帯、マスク、スポーツウェアなどがあり、住宅建材製品としては、化粧板、壁紙、  
床板、窓用フィルム、取っ手、カーペット、マット、人工大理石、手摺、目地、タイル、  
ワックスなどがある。またトイレタリー製品としては、便座、浴槽、タイル、お  
15 まる、汚物入れ、トイレブラシ、風呂蓋、軽石、石鹸容器、風呂椅子、衣類籠、シャ  
ワワー、洗面台などがあり、紙製品としては、包装紙、薬包紙、薬箱、スケッチブック、  
カルテ、ノート、折り紙などがあり、玩具としては、人形、ぬいぐるみ、紙粘土、ブ  
15 ロック、パズルなどがある。

さらに皮革製品としては、靴、鞆、ベルト、時計バンドなど、内装品、椅子、グロー  
ープ、吊革などがあり、文具としては、ボールペン、シャープペン、鉛筆、消しゴム、  
クレヨン、用紙、手帳、フレキシブルディスク、定規、付箋紙（例えばポストイット）、  
ホッチキスなどがある。

20 その他の製品としてはインソール、化粧容器、タワシ、化粧用パフ、補聴器、楽器、  
タバコフィルター、掃除用粘着紙シート、吊革握り、スポンジ、キッチンタオル、カ  
ード、マイク、理容用品、自販機、カミソリ、電話機、体温計、聴診器、スリッパ、  
衣装ケース、歯ブラシ、砂場の砂、食品包装フィルム、抗菌スプレー、塗料などがあ  
る。

25

## ○作用

高濃度のZnOおよび適量のAg<sub>2</sub>Oを含有する本発明のガラス質抗菌剤は高い抗  
菌効果を有しており、様々な樹脂種類に対応可能な抗菌剤として有用である。ZnO  
は広範囲の樹脂種類に効果を発現するとともに黄色ブドウ球菌に対する効果が発現し

やすく、 $\text{Ag}_2\text{O}$ は、樹脂種類ではオレフィン系樹脂、菌種では大腸菌に特に効果が  
発現しやすい傾向がある。この両抗菌成分を高濃度で含有する抗菌剤は、高い抗菌効  
果を発現すると考えられる。しかし、数百kg以上の商業的な生産を行った場合、亜  
鉛と銀の含有量およびガラスを形成する他の成分の配合量には制約があり、特定の配  
5 合からずれることでガラスが着色してしまうことがある。一方、均一にガラス化する  
ためにガラス骨格形成成分として必要な $\text{SiO}_2$ および $\text{B}_2\text{O}_3$ は、配合量が多いと高  
い抗菌効果の発現を阻害する傾向もある。そこで、鋭意検討した結果、 $\text{SiO}_2$ およ  
び $\text{B}_2\text{O}_3$ の配合割合を極力低濃度に抑え、アルカリ土類金属酸化物および $\text{Na}_2\text{O}$ を  
適量配合することで高い抗菌効果を有したガラス質抗菌剤を得ることができた。また、  
10 ガラス化しにくく還元されやすい $\text{Ag}_2\text{O}$ を適量ガラス原料配合物に配合するため、  
これに $\text{CeO}_2$ を使用することで安定してガラス質抗菌剤を得ることができるように  
なった。

## 15 <実施例>

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、これに限定されるもので  
はない。なお、表1中の数値は、質量%である。

### ○実施例1（ガラス質抗菌剤の調製）

表1に示した実施例1の組成からなるガラス原料調合物600kgを1100～1  
20 300℃で加熱溶融した。溶融後冷却し、得られたガラスをボールミルにて乾式粉碎  
して平均粒径約9 $\mu\text{m}$ のガラス質抗菌剤粉末を得た。

### ○実施例2（ガラス質抗菌剤の調製）

表1に示した実施例2の組成からなるガラス原料調合物600kgを実施例1と同  
様に操作しガラス質抗菌剤粉末を得た。

### 25 ○比較例1～比較例9

比較例1、2、5および6は、表1に示した組成のガラス原料調合物（各100kg）  
を用いた以外は実施例1と同様の製造を行い、ガラス質の粉末を得た。また、比  
較例3、4、7、8および9は、表1に示した組成のガラス原料調合物を用いた以外  
は実施例1と同様の製造を行い、ガラス質の粉末を得た。

5   なお、比較例3および4は、溶融後冷却時にガラスが部分的に薄い黄色に着色し、  
比較例8および9は、溶融後冷却時にガラス全体が薄い黄色に着色した。着色したガラスは、白色～淡色の樹脂加工製品に使用した場合、樹脂加工製品の色彩を黄色に変化させてしまうため、実際には使用できない場合が多いが、以後の種々の評価は実施した。

&lt;表1&gt;

	Ag <sub>2</sub> O	ZnO	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	BaO	Na <sub>2</sub> O	CeO <sub>2</sub>
実施例1	1.2	48.0	7.5	31.6		5.0		6.3	0.4
実施例2	0.7	43.3	8.0	34.0		3.0	4.0	7.0	
比較例1	0.0	49.2	7.5	31.6		5.0		6.3	0.4
比較例2	1.2	37.0	9.5	36.6		5.0	3.0	7.3	0.4
比較例3	1.2	46.9	10.5	31.6		3.5		6.3	
比較例4	1.2	48.0	8.5	29.6		6.0		6.3	0.4
比較例5	1.2	48.0	7.5		31.6	5.0		6.3	0.4
比較例6	1.2	42.0	7.5	32.0		5.0	6.0	6.3	
比較例7	1.2	48.0	6.4	32.0		3.5		8.9	
比較例8	1.2	51.0	6.4	31.6		3.5		6.3	
比較例9	2.5	46.7	7.5	31.6		5.0		6.3	0.4

○実施例3（試験用成形プレートの調製、着色性、抗菌性試験、耐温水性試験）

グランドポリマー株式会社製ポリプロピレン樹脂（グランドポリプロJ707Z）

10   に対し、実施例1、2および比較例1～9で得たガラス質抗菌剤を0.5質量%配合し、  
名機製作所株式会社製射出成形機M-50AII-DMを用いて成形温度240℃で  
射出成形し、11cm×11cm×2mmの評価用成形プレート（No.1～11）を  
作製した。

15   比較のため、ガラスを一切配合せずポリプロピレン樹脂のみで比較用成形プレート  
（No.ア）を同様に射出成形した。

さらに、同成形プレートの抗菌力（初期抗菌効果および温水浸漬後抗菌効果）を、  
JIS Z2801に準拠して評価した。抗菌力評価方法の具体的な操作は以下のようである。

20   各種樹脂成形プレートを5cm×5cmに切断し、その表面をエタノールで拭いた  
ものを評価用検体とした。被検菌には大腸菌および黄色ブドウ球菌を用い、普通ブイ  
ヨン培地を精製水を用いて500分の1に希釈した溶液に菌数が2.5～10×

10<sup>5</sup>個/mlとなるように調整したものを接種用試験菌液として用いた。接種用試験菌液0.4mlを検体表面に滴下し、その上から4.0cm×4.0cmのポリエチレン製フィルムを被せ、表面に一様に接触させ、温度35℃、湿度95RH%で24時間保存した。保存開始から0時間後（接種直後菌数）および24時間保存した後に、

- 5 菌数測定用培地（SCDLP液体培地）10mlで検体上の生残菌を洗い出し、この洗液について、標準寒天培地を用いる混釈平板培養法（37℃、2日間）により生菌数を測定して、検体1枚当りの生菌数に換算した。上記のようにして得られた抗菌評価結果を、各成形プレートの生菌数の対数値と各樹脂の比較用成形プレートNo.アの生菌数の対数値との差である増減値差で表記し、表2に示した。増減値差は値が大きいほど抗菌効果が高いことを示している。なお、接種直後の菌数は、プレート1枚あたり大腸菌は2.0×10<sup>5</sup>、黄色ブドウ球菌は3.7×10<sup>5</sup>であり、比較用成形プレートNo.アの大腸菌および黄色ブドウ球菌の生菌数は各々、1.5×10<sup>7</sup>、2.7×10<sup>5</sup>であり、プレートNo.アを50℃のイオン交換水に16時間浸漬処理した後の比較用成形プレートNo.イの大腸菌および黄色ブドウ球菌の生菌数は
- 15 各々、1.3×10<sup>7</sup>、2.6×10<sup>5</sup>であった。

#### ○温水浸漬処理（耐温水試験）と、抗菌効果および色調

- 各々の成形プレートを50℃のイオン交換水に16時間浸漬した。この温水浸漬処理後の成形プレートを検体として用い、同様に抗菌力を評価し、この結果を表2に示した。初期効果と比較し、温水浸漬処理後の抗菌効果の低下度合いにより抗菌効果の
- 20 耐温水性を判定することが可能である。また、耐温水試験後の各成形プレートの色調を目視で観察した。

&lt;表 2&gt;

成形プレート No.	ガラス質 抗菌剤の 種類	抗菌力評価				耐温水試験 後の 成形プレート の色調
		初期抗菌効果 (生菌数増減値差)		温水浸漬処理後抗菌効果 (生菌数増減値差)		
		大腸菌	黄色ブドウ球菌	大腸菌	黄色ブドウ球菌	
1	実施例1	6.2<	4.4<	6.1<	4.4<	無色
2	実施例2	6.2<	4.4<	6.1<	4.4<	無色
3	比較例1	4.1	3.4	0.4	0.7	無色
4	比較例2	5.8	2.1	2.0	0.3	無色
5	比較例3	6.2<	3.7	1.6	1.9	淡黄色
6	比較例4	5.8	1.9	2.4	1.1	淡黄色
7	比較例5	6.2<	4.4<	4.9	2.8	濃黄色
8	比較例6	6.2<	3.8	1.9	0.5	淡黄色
9	比較例7	6.2<	4.2	0.9	0.8	淡黄色
10	比較例8	6.2<	4.4<	2.9	3.8	黄色
11	比較例9	6.2<	4.4<	6.1<	4.4<	黄色

本発明の実施例1および2のガラスからなる抗菌剤を配合した成形プレート(No. 1および2)は抗菌性、耐着色性とも優れた性能を有していた。

- 5 本発明の抗菌剤に比べ、 $Ag_2O$ を含有しない比較例1のガラスからなる抗菌剤を配合した成形プレート(No. 3)は、抗菌効果がやや劣り、特に耐温水試験後の効果が低下していた。

- 10  $ZnO$ 含有量がやや低く $SiO_2$ と $B_2O_3$ を多く含有する比較例2のガラスからなる抗菌剤を配合した成形プレート(No. 4)も抗菌効果がやや劣り、特に黄色ブドウ球菌に対する初期抗菌効果および耐温水試験後の効果が低下していた。

本発明の抗菌剤と比べ、 $SiO_2$ を多く含有する比較例3のガラスからなる抗菌剤を配合した成形プレート(No. 5)は、初期効果はあるものの、耐温水試験後の抗菌効果の低下が顕著であった。また、耐温水試験後の成形プレートの色調がやや黄色化していた。

- 15 本発明の抗菌剤と比べ、 $B_2O_3$ をやや少なく含有する比較例4のガラスからなる抗菌剤を配合した成形プレート(No. 6)は、抗菌効果がやや低く、特に耐温水試験後の抗菌効果の低下が顕著であった。また、耐温水試験後の成形プレートの色調がやや黄色化していた。

本発明の抗菌剤と比べ、 $P_2O_5$ を含有し $B_2O_3$ を含有しない比較例5のガラスから

なる抗菌剤を配合した成形プレート（No. 7）は、抗菌効果は十分あるものの、耐温水試験後に成形プレートが黄色化していた。

本発明の抗菌剤と比べ、アルカリ土類金属酸化物または $\text{Na}_2\text{O}$ を多く含有する比較例6または7のガラスからなる抗菌剤を配合した成形プレート（No. 8または9）  
5 は、初期の抗菌効果はあるものの、耐温水試験後に抗菌効果が低下し、成形プレートの色調もやや黄色化していた。

本発明の抗菌剤に比べ、 $\text{ZnO}$ または $\text{Ag}_2\text{O}$ を多く含有する比較例8または9のガラスは着色しており、これらの抗菌剤を配合した成形プレート（No. 10および11）は、抗菌効果は十分にあるものの、成形プレートの色調は黄色であった。

10

#### <産業上の利用可能性>

ガラス成分の組成を厳密に調整することにより、本発明の銀および亜鉛含有ガラス質抗菌剤が着色無く商業レベルの生産量で製造できるようになった。本発明の抗菌剤  
15 は、高い抗菌効果を有しており、様々な樹脂種類に対し抗菌効果を長時間持続させることができるとともに耐着色性も有しているため、広範囲の分野で使用する抗菌剤として極めて有用である。

また、本発明の抗菌剤を樹脂に配合することにより、抗菌性、耐変色性および耐温水性などの耐久性に優れた抗菌性樹脂組成物を容易に得ることができる。また、本発  
20 明の抗菌剤を含有する抗菌性製品は抗菌性、耐変色性および耐久性に優れたものである。

## 請求の範囲

1. ガラス成分の全体を100質量%としたとき、 $\text{Ag}_2\text{O}$ を0.1～2質量%、 $\text{ZnO}$ を40.5～49質量%、 $\text{SiO}_2$ を6～9.5質量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ を30.5～39.5質量%、アルカリ土類金属酸化物を2～10質量%、および $\text{Na}_2\text{O}$ を6～7.5質量%含有することを特徴とするガラス質抗菌剤。  
5
2. 前記ガラス成分がさらに $\text{CeO}_2$ を0.01～5質量%含有する請求の範囲第1項に記載のガラス質抗菌剤。  
10
3. 前記ガラス質抗菌剤が粉末状であり、かつ、平均粒子径が0.1～30  $\mu\text{m}$ である請求の範囲第1項に記載のガラス質抗菌剤。
4. 請求の範囲第1項～第3項のいずれか1つに記載のガラス質抗菌剤を抗菌機能が発現する量で含有する抗菌性樹脂組成物。  
15
5. 請求の範囲第1項～第3項のいずれか1つに記載のガラス質抗菌剤を抗菌性樹脂組成物100質量部に対して0.03～5質量部含有する抗菌性樹脂組成物。
- 20 6. 請求の範囲第1項～第3項のいずれか1つに記載のガラス質抗菌剤を含有する抗菌性製品。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000661

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> A01N59/16, C03C3/066, 4/00, C08K3/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> A01N59/16, C03C3/066, 4/00, C08K3/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-37643 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 06 February, 2002 (06.02.02), Full text (Family: none)	1-6
Y	JP 2002-3239 A (Toagosei Co., Ltd.), 09 January, 2002 (09.01.02), Full text (Family: none)	1-6
Y	JP 11-228171 A (Koa Garasu Kabushiki Kaisha), 24 August, 1999 (24.08.99), Full text (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
24 March, 2004 (24.03.04)

Date of mailing of the international search report  
13 April, 2004 (13.04.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000661

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-291654 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 07 November, 1995 (07.11.95), Full text (Family: none)	1-6

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> A01N59/16, C03C3/066, 4/00, C08K3/38

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> A01N59/16, C03C3/066, 4/00, C08K3/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-37643 A (日本電気硝子株式会社) 2002.02.06 全文 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2002-3239 A (東亜合成株式会社) 2002.01.09 全文 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 11-228171 A (興亜硝子株式会社) 1999.08.24 全文 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.03.2004

国際調査報告の発送日

13.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之

4H

9165

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 7-291654 A (日本板硝子株式会社) 1995. 1 1. 07 全文 (ファミリーなし)	1-6